

1/9/1

~~DIALOG(R) File 351: Derwent WPI~~

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003193025

WPI Acc No: 1981-53577D/ 198130

**Poly isocyanato-isocyanurate blocked by malonic acid ester - or  
acetoacetic acid ester, used as hardener for thermoplast, esp. in  
one-component lacquer**

Patent Assignee: CHEM WERKE HUELS AG (CHEM )

Inventor: GRAS R; WOLF E

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3001060 | A    | 19810716 | DE 3001060  | A    | 19800112 | 198130 B |
| DE 3001060 | C    | 19891012 |             |      |          | 198941   |

Priority Applications (No Type Date): DE 3001060 A 19800112

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|----------|--------------|
| DE 3001060 | A    |     | 16 |          |              |

Abstract (Basic): DE 3001060 A

Mixts. contain polyisocyanato-isocyanurates blocked by blocking agents with acid H, and have formula (I), (n is 0-5 and the proportion of cpds. with n is 0 in the mixt. is not more than 90%; R' is the hydrocarbon gp. of a monoisocyanate, or is R-A; R is the hydrocarbon gp. of a polyisocyanate, and the 3 or 2 R gps. may be the same or different; and A is the residue of the blocking agent, linked through a-NHCO- gp., or may be NCO, where the amt. of unblocked NCO gps. in the mixt. is not more than 4 wt.%). The de-blocking temp. of the blocked isocyanates contg. isocyanurate gps. is about 10 deg.C lower than that of the blocked isocyanates. Cpds. which are solid at room temp. can be obtd. In the pref. prepn. (i) Aliphatic and/or cycloaliphatic polyisocyanates, opt. mixed with monoisocyanates in a molar ratio of not less than 2:1 are trimerised in an organic solvent, in presence of a catalyst.

Use of (I) in 1-component baking lacquers is claimed.

Title Terms: POLY; ISOCYANATO; ISOCYANURATE; BLOCK; MALONIC; ACID; ESTER;

ACETOACETIC; ACID; ESTER; HARDEN; THERMOPLASTICS; ONE; COMPONENT; LACQUER

Derwent Class: A25; A82; G02

International Patent Class (Additional): C08G-018/80

File Segment: CPI

DEUTSCHLAND

DE 30 01 060 A 1

C 08 G 18/80



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:

P 30 01 060.7

22 Anmeldetag:

12. 1. 80

43 Offenlegungstag:

16. 7. 81

DE 30 01 060 A 1

71 Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

72 Erfinder:

Gras, Dipl.-Chem. Dr., Rainer; Wolf, Dipl.-Chem. Dr., Elmar,  
4690 Herne, DE

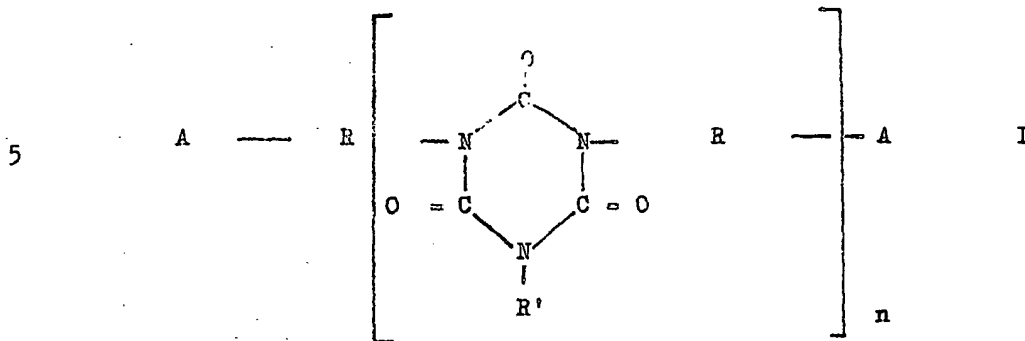
54 Blockierte Polyisocyanato-isocyanurate und ihre Herstellung und Verwendung

DE 30 01 060 A 1

O.Z. 3617-H

### Patentansprüche:

1. Gemische von mit aciden Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln blockierte Polyisocyanatoisocyanurate der Formel



worin n eine Zahl zwischen 0 und 5 ist und der Anteil der blockierten Polyisocyanate der Formel I mit  $n=0$  im Gemisch höchstens 90 % beträgt

und R' das Kohlenwasserstoffgerüst eines Mono-  
isocyanats oder = R-A ist und

R      das Kohlenwasserstoffgerüst eines Polyisocyanats  
bedeutet, wobei die 3 bzw. 2 R-Gruppen gleich oder ver-  
schieden sein können und

A            der über eine -NH CO-Gruppe verbundene Rest eines  
              (vor der Blockierung) aciden  
              Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmittels oder  
              NCO sein kann, wobei der Anteil der unblockierten

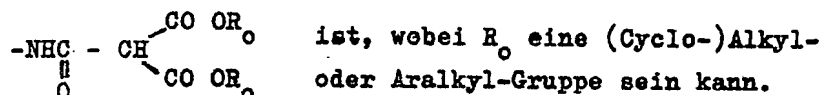
130029/0240

BAD ORIGINAL

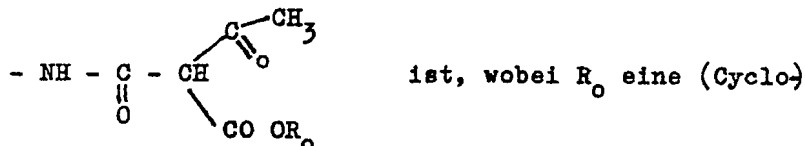
NCO-Gruppen im Gemisch höchstens 4 Gew. %  
ausmachen darf.

2. Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß die 3 R-Gruppen am Isocyanuratring  
identisch sind.

3. Gemische nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß A hauptsächlich



4. Gemische nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß A hauptsächlich



5. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
15 R das Kohlenwasserstoffgerüst des 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-  
trimethyl-cyclohexylisocyanats bedeutet.

6. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß R  
das Kohlenwasserstoffgerüst des Isomerengemisches aus  
25 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat-1,6  
bedeutet.

130029/0240

JANISIO GAB

7. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß in  
dem Isocyanuratgemischen nach Formel I neben den Anteilen  
mit  $n = 0$  (monomeres Polyisocyanat) und  
5  $n = 1$  (Isocyanurat) auch Anteile mit  
 $n = 2, 3$  und/oder 4 und/oder 5 (oligomere Isocyanurate)  
vorkommen können.
8. Verfahren zur Herstellung von Gemischen nach einem oder  
mehreren der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß man zunächst das bzw. die  
aliphatische(n) und/oder cycloaliphatische(n) Polyisocyanat(e)  
und gegebenenfalls Mono-Isocyanat in bekannter Weise in ein  
Gemisch überführt, das mindestens 2 freie Isocyanatgruppen  
am Isocyanuratrings enthält und dieses Zwischenprodukt dann  
15 mit aciden Wasserstoff-enthaltenden Blockierungsmitteln bei  
40 - 100 °C umsetzt, wobei man das Blockierungsmittel in  
solchen Mengen einsetzt, daß auf ein NCO-Gruppen-Äquivalent  
ein Äquivalent Blockierungsmittel kommt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß man das erhaltene Zwischenprodukt-  
Gemisch von monomerem Polyisocyanat bzw. Monoisocyanat befreit  
und das (dann praktisch monomerfreie) Isocyanurat-Gemisch  
- gegebenenfalls nach Zuzusatz gewünschter Mengen Poly-  
isocyanat - anschließend in der beschriebenen Weise blockiert.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und/oder 9, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß man als aciden Wasserstoff-  
enthaltendes Blockierungsmittel Malonsäuredialkyl- oder  
Acetessigsäurealkylester verwendet.
11. Verwendung der Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche  
30 1 - 7 als Bestandteil von Einkomponenten-Einbrennlacken.

7473 /18/ri .

130029/0240

BAD ORIGINAL

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG

-X-

O.Z. 3617-H

-RSP PATENTE-

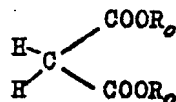
Blockierte Polyisocyanato-isocyanurate und ihre Herstellung  
und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Malonsäuredialkylester  
 oder Acetessigsäurealkylester blockierte Polyisocyanato-Isocyanurate  
 5 und ihre Herstellung und Verwendung.

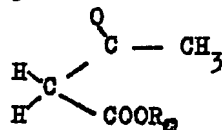
Die Herstellung von verkappten Isocyanaten ist bekannt und wird  
 im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2 S. 61 - 70,  
 beschrieben. Als Blockierungsmittel sind u.a. tertiäre Alkohole  
 Phenole, Acetylaceton, Phthalimid, Imidazol, Chlorwasserstoff,  
 10 Cyanwasserstoff und  $\epsilon$ -Caprolactam bekannt.

Diese verkappten Isocyanate besitzen die Eigenschaft, sich bei  
 erhöhter Temperatur in Isocyanate zurückzuverwandeln. Wegen dieser  
 Eigenschaft werden die verkappten Isocyanate auch als Isocyanat-  
 Abspalter bezeichnet.

15 Als Verkappungsmittel eignen sich auch Malonsäuredialkylester



und Acetessigsäurealkylester



wobei  $R_0$  eine (Cyclo-) Alkyl- oder Aralkylgruppe sein kann.

130029/0240

BAD ORIGINAL

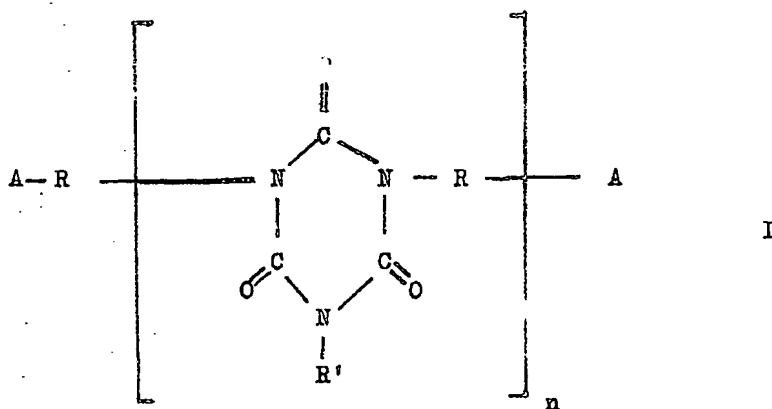
-5-

Mit diesen Verbindungen verkapptes Isophorondiisocyanat oder 2,2,4-(2,4,4) Trimethylhexamethylen-diisocyanat -1,6 sind bereits in der Literatur beschrieben. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig und von niedriger Viskosität. Sie deblockieren bei ca. 130 °C.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß die isocyanuratgruppen-enthaltenden Addukte derartiger verkappter Isocyanate noch um ca 10°C tiefer deblockieren. Weiterhin war es möglich, durch die Steigerung des Gehalts an Isocyanuratgruppen die Viskosität des mit den oben genannten aciden Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln
- 10 blockierten Isophorondiisocyanats oder 2,2,4-(2,4,4) Trimethylhexamethylen-diisocyanats-1,6 zu erhöhen und sogar zu bei Raumtemperatur festen Verbindungen zu gelangen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Gemische von mit acidem Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln blockierte Poly-

- 15 isocyanato-Isocyanurate der Formel



worin n eine Zahl zwischen 0 und 5 ist und der Anteil der blockierten Polyisocyanate der Formel I mit n = 0 im Gemisch höchstens 90 % beträgt und

- 20 R' das Kohlenwasserstoffgerüst eines Monoisocyanats oder - RA ist und

R das Kohlenwasserstoffgerüst eines Polyisocyanats bedeutet, wobei die 3 bzw. 2 R-Gruppen gleich oder verschieden sein können und

130029/0240

BAD ORIGINAL

A d r über ine NHC=O-Gruppe verbund n Rest eines (vor d r Blockierung) acid n Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmittels oder NCO sein kann, wobei d r Anteil d r unblockiert n NCO-Gruppen im Gemisch höchstens 4 Gewichtsprozent ausmachen darf.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Herstellung dieser Gemische. Dabei muß man von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten allein oder von Gemischen derartiger Polyisocyanate mit Monoisocyanaten im Molverhältnis 2 : 1 oder größer ausgehen und diese in bekannter Weise trimerisieren und dann dieses Zwischenprodukt mit acidem Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln bei 40 - 100 °C umsetzen. Dabei ist das Blockierungsmittel in solchen Mengen zuzugeben, daß auf ein NCO-Äquivalent ein Äquivalent Blockierungsmittel kommt.

Eine Variante besteht darin, daß man das erhaltene Zwischenprodukt zunächst vom monomeren Polyisocyanat bzw. Monoisocyanat befreit und anschließend das praktisch monomerfreie Isocyanurat blockiert.

Nach der Herstellung des monomerfreien Isocyanurats kann man in gezielter Dosierung wieder monomeres Polyisocyanat zusetzen und so zu Mischungen gelangen, die den Addukten besonders günstige Eigenschaften verleihen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser blockierten Isocyanatgruppen enthaltenden Isocyanurate als Bestandteil von Einkomponenten-Einbrennlacken oder Drahtlackisolierungen.

Zur Herstellung der Polyisocyanato-Isocyanurate, das heißt zur Trimerisierung eignen sich Polyisocyanate, insbesondere solche mit 2 NCO-Gruppen, z.B. aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische, d.h. arylsubstituierte aliphatische Diisocyanate. Eine Zusammenstellung derartiger Polyisocyanate

130029/0240



findet man in dem Artikel von W. Siefk n in Justus Liebigs  
Annalen der Chemie 562, Seit 75 bis 136, besonders Seite  
122. Dort werden unter anderem erwähnt:

- 1,2-Äthylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylenendiisocyanat, 1,12-  
5 Dodecandiisocyanat,  
ω, ω'-Diisocyanatodipropyläther  
ω, ω'-Di(isocyanatoäthyl)-1,4-benzol  
Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat,  
1,6-Hexamethylenendiisocyanat, 1-Methylcyclohexyl-2,4-oder-2,6-diisocya-  
10 anat, 2,2,4-bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat-1,6 (=TMDI)  
2,4'- und/oder -4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat und  
das 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat,  
welches auch als Isophorondiisocyanat bezeichnet und mit IPDI  
abgekürzt wird. Auch beliebige Mischungen dieser Einzelverbin-  
15 dungen wird einsetzbar. Besonders bevorzugt werden die fünf  
zuletzt aufgeführten technisch leicht zugängigen Polyisocyanate.

Bei der Trimerisierung der Polyisocyanate können auch im be-  
grenzten Umfang aliphatische und/oder cycloaliphatische Mono-  
isocyanate mitverwendet werden, z.B. Butyl-, Hexyl- oder Cyclohexyl-Iso-  
20 cyanate. Maximal darf jedoch nur 1 Mol Monoisocyanat auf 2 Mole  
Polyisocyanat kommen.

Die Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren  
werden in bekannter Weise der katalytischen Trimerisierung  
unterworfen, die beispielsweise in der GB-PS 1 391 066 und  
25 DE-OS 2 325 826 beschrieben wird. Als Katalysatoren können  
Metallverbindungen aus der Gruppe der Salze und Basen und  
homöopolare Metallverbindungen verwendet werden, z.B. Metall-  
naphthenate, Na-benzoat in Dimethylformamid, Erdalkaliacetate,  
Erdalkaliformiate und Erdalkalicarbonat, Metallalkoxide,  
Aluminiumtrichlorid und Zinkacetylacetonat.

130029/0240

BAD ORIGINAL

Besonders geeignet für die Trimerisierung von aliphatischen Isocyanaten ist das in der DE-OS 26 44 684 vorgeschlagene Katalysatorsystem aus N,N'-Endoäthylpiperazin und Propylenoxid.

- 5 Die Trimerisierung kann in Substanz oder in inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen werden. Zur Durchführung ist es wesentlich, die Reaktion bei einem bestimmten Isocyanatgehalt der Mischung abubrechen und zwar vorzugsweise dann, wenn 30 - 50 % der NCO-Gruppen sich trimerisiert haben. Das nicht umgesetzte Isocyanat kann dann durch Dünnschichtdestillation vom gebildeten Isocyanurat abgetrennt werden.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die so zugängigen monomerfreien Polyisocyanato-Isocyanurate entweder direkt oder aber im Gemisch mit Isocyanurat-freien Polyisocyanaten eingesetzt werden. Der Zusatz von isocyanuratgruppenfreien Polyisocyanaten gestattet auf einfache Weise die Eigenschaften der Verfahrensprodukte, insbesondere ihren Schmelzpunkt in gewünschter Weise zu variieren.

- Eine besonders vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich dadurch, daß man das oben erwähnte in situ hergestellte Gemisch aus Isocyanurat und (noch) nicht-agiertem Polyisocyanat direkt der Weiterverarbeitung unterwirft.

- Die NCO-Gruppen der auf eine dieser Herstellungsmethoden erhaltenen Zwischenprodukte werden in der zweiten Verfahrensstufe mit einem aciden Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmittel verkappt. Dafür kommen vor allem Malonsäuredialkyl- sowie Acetessigsäurealkylester in Frage. Der Alkylrest dieser Ester kann 1 - 10 C-Atome enthalten, besonders bevorzugt sind die Methyl- und Äthylester.

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 8 -  
- 9 -

Die Verkappung der erfindungsgemäßen Addukte erfolgt durch Umsetzung von 1 bis 1,3 NCO-Äquivalent des Polyisocyanatoisocyanurats mit 1 Mol Blockierungsmittel in Gegenwart von 0,01 - 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsstoffe, eines Katalysators. Dafür geeignet sind Alkalimetalle, insbesondere Natrium, das zweckmäßigerweise in feinstverteilter Form eingesetzt wird, und Alkalialkoholate, insbesondere Natriummethylat, das gewöhnlich als etwa 30 %ige methanolische Lösung verwendet wird.

Die Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 40 - 100 °C durchgeführt werden.

Bei Acetessigsäurealkylestern als Blockierungsmittel kann man auch Zinkacetylacetonat in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsstoffe, als Katalysator verwenden und die Reaktion bei 80 - 100 °C ablaufen lassen, indem man die Isocyanatkomponente im Verlauf mehrerer Stunden zu dem Gemisch aus Blockierungsmittel und Katalysator unter Rühren hinzugibt. Das Gemisch wird dann noch so lange auf Reaktionstemperatur gehalten, bis praktisch eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat.

Die Blockierung kann allerdings auch in der Reihenfolge durchgeführt werden, daß man den Katalysator und die NCO-Komponente auf Reaktionstemperatur erhitzt und den Acetessigsäurealkylester langsam zutropft. Diese Verfahrensvariante wendet man vor allem dann an, wenn die NCO-Komponente fest oder hochviskos ist.

Die Blockierung kann auch in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchgeführt werden.

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 7 -  
- 10 -

Bei den erfindungsgemäßen Isocyanurat-Addukten handelt es sich im allgemeinen um Verbindungen des Molekulargewichtsbereiches 300 - 1500, vorzugsweise 400 - 1000. Die Verfahrensprodukte besitzen Schmelzbereiche zwischen 30 und 100 °C, bzw. Viskositäten von  $10^4$  -  $10^6$  mPa's bei Raumtemperatur.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polyisocyanato-Isocyanurate besitzen einen Gehalt an Isocyanuratgruppen (berechnet als  $(\text{NCO})_3$ ) von 2 bis 14 Gew.%, vorzugsweise von 3 - 10 Gew.% und einen Gehalt an endständig in blockierter Form vorliegenden Isocyanatgruppen (berechnet als NCO) von 2 bis 16, vorzugsweise 8 - 12 Gew.%. Auch bei Einsatz eines geringen Überschusses von Blockierungsmittel gegenüber den NCO-Gruppen bleiben bis zu 1 Gew.% NCO unblockiert.

Die Verfahrensprodukte eignen sich als Härter für höherfunktionelle thermoplastische Verbindungen mit Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen. Damit bilden die Verfahrensprodukte Systeme, die oberhalb 120 °C, vorzugsweise bei 140 - 180 °C, zu hochwertigen Kunststoffen aushärten.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte eignen sich auch sehr gut als Härterkomponente für Einkomponenten-Einbrennlacke (spez. für coil coating) und zur Herstellung von Drahtlackisolierungen.

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 8 -  
- AA -

O.Z. 3617-H

BeispieleBeispiel 1a. Herstellung des trimeren Isophorondiisocyanats

5 1 000 Gew.-T. 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl-  
isocyanat (IPDI) wurden mit 0,5 Gew.-T. eines Katalysators  
aus 1 Gew.-T. Triäthylendiamin und 2 Gew.-T. Propylenoxid 3 h  
bei 120 °C erhitzt. In dieser Zeit ist der ursprüngliche  
NCO-Gehalt von 37,8 % (für reines IPDI) auf ca. 28 % NCO ge-  
fallen. Das noch niedrig-viskose Reaktionsgemisch wird ohne  
10 vorherige Desaktivierung der Katalysators der Dünnschicht-  
destillation zugeführt. Bei 150 - 160 °C und ca. 10 Pa  
wird IPDI von dem trimerisierten Produkt abgetrennt. Der  
Rückstand enthält 17,6 % NCO. Wenn man die Bildung von  
Oligomeren mit  $n \geq 3$  vernachlässigt, besteht er danach aus  
15 ca. 67 Gew.% Trimeren ( $n = 1$ ) und ca. 33 % Pentameren. ( $n = 2$ )

b. Blockierung des in 1a hergestellten Isocyanurats mit Malon-  
säurediäthylester

20 100 Gew.-T. der in 1a hergestellten Verbindung wurden mit  
58,1 Gew.-T. Malonsäurediäthylester bei 70 °C zu einer Lösung  
gemischt. Zu diesem Gemisch wurden 0,08 Gew.-T. Natrium-  
metholat in 0,16 Gew.-T. Methanol in 5 Gew.-T. Malonsäure-  
diäthylester zugegeben. Bei Zusatz dieses Katalysatorgemisches  
steigt die Temperatur auf 85 °C. Bei dieser Temperatur wurde  
das Reaktionsgemisch 4 h lang gehalten. Danach erfolgte eine  
25 zweite Katalysatorzugabe in der gleichen Menge wie beim ersten  
Mal. Anschließend wurde noch 2 h bei 85 °C unter intensivem  
Rühren weiter erhitzt. Darauf wurde kurz evakuiert, um die  
geringen Mengen an Alkohol zu entfernen. Für das Produkt  
wurden folgende Kenndaten ermittelt:

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 8 -

O.Z. 3617-H

- 12 -

freies NCO Gew.% : 0,4  
 blockiertes NCO Gew.%: 10,5  
 Schmelzbereich °C : 57 - 61

Beispiel 25 a. Herstellung des Isocyanato-isocyanurats

100 Gew.-T. Isophorondiisocyanat wurden mit 0,5 Gew.% eines Katalysatorsystems entsprechend Beispiel 1a 3 h bei 120 °C erhitzt. Während dieser Zeit fiel der NCO-Gehalt von 37,8 Gew.% auf 28,4 % (entsprechend einem 50 %igem IPDI-Umsatz).

- 10 Zur Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur eine halbe Stunde lang mit Stickstoff gestrippt. Dabei erniedrigte sich der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches noch geringfügig auf 28,2 Gew.%.

15 b. Blockierung des in 2a hergestellten Isocyanurats mit Malonsäuredimethylester

100 Gew.-T. der in 2a hergestellten Verbindung wurden mit 88,6 Gew.-T. Malonsäuredimethylester bei 60 °C zu einer Lösung gemischt. Zu diesem Gemisch wurden 0,07 Gew.-T.

- 20 Natriummethylat in 0,16 Gew.-T. Methanol in 3 Gew.-T. Malonsäuredimethylester gegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 88 °C. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach erfolgte eine erneute Zugabe der oben genannten Katalysatormenge und ein weiteres 2-stündiges
- 25 Erhitzen auf 90 °C unter intensivem Rühren. Zur Beseitigung der verbliebenen geringen Mengen an Alkohol wurde anschließend noch kurz evakuiert. Das Produkt war bei Zimmertemperatur flüssig und besaß folgende Eigenschaften:

- 30 freies NCO Gew.% : 0,7  
 blockiertes NCO Gew.% : 14,9  
 Viskosität bei 40 °C mPa·s: 95.000

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 18 -  
- A3 -

O.Z. 3617-H

Beispiel 3Blockierung des in 1a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäureäthylester

Zu 100 Gew.-T. des in 1a hergestellten Isocyanuratgruppen enthaltenden Isophorondiisocyanat-Adduktes wurden bei 97 °C unter Stickstoffzufuhr 54,4 Gew.-T. Acetessigsäureäthylester, in dem 0,2 Gew.-T. Zinkacetylacetonat gelöst waren, gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 9 h lang bei 97 °C gehalten. Es hatte anschließend folgende Kenndaten:

|    |                       |   |         |
|----|-----------------------|---|---------|
| 10 | freies NCO Gew.%      | : | 0,7     |
|    | blockiertes NCO Gew.% | : | 11,4    |
|    | Schmelzbereich °C     | : | 78 - 85 |

Beispiel 4a. Herstellung des Isocyanato-isocyanurats

- 15 100 Gew.-T. IPDI wurden mit 0,75 Gew.-T. eines Katalysatorsystems entsprechend Beispiel 2 a 2 h lang bei 120 °C erhitzt. In dieser Zeit fiel der NCO-Gehalt von 37,8 Gew.% auf 29,4 Gew.%. Zur Desaktivierung des Katalysators wurde bei 120 °C und 4000 Pa 15 Minuten evakuiert.
- 20 Während dieser Zeit veränderte sich der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf 27,0 Gew.%.

b. Blockierung des in 4a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäuremethylester

- 25 Zu 74,6 Gew.-T. Acetessigsäuremethylester und 0,3 Gew.-T. Zinkacetylacetonat wurden bei 90 °C innerhalb von 3 h 100 Gew.-T. des in 4a hergestellten Isocyanurats gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 10 h bei 90 °C erhitzt.

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 14 -

|                       |   |         |
|-----------------------|---|---------|
| freies NCO Gew.%      | : | 0,5     |
| blockiertes NCO Gew.% | : | 15,4    |
| Schmelzbereich °C     | : | 35 - 40 |

#### Beispiel 5

##### 5 a. Herstellung des Isocyanato-isocyanurats

Nach dem in den Beispielen 2a und 4a beschriebenen Verfahren wurde aus IPDI ein Isocyanatoisocyanurat-Gemisch hergestellt und anschließend der Katalysator deaktiviert. Nachher hatte das Gemisch einen NCO-Gehalt von 24 Gew.%.  
--

##### 10 b. Blockierung des in 5a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäureäthylester

Zu 100 Gew.T. des in 5a hergestellten Isocyanurats und 0,2 Gew.T. Zinkacetylacetonat wurden bei 90 °C innerhalb von 2h 74,2 Gew.T. Acetessigsäureäthylester zugegeben. Danach wurden noch weitere  
15 10 Stunden lang bei 90 °C erhitzt.

|                       |   |         |
|-----------------------|---|---------|
| freies NCO Gew.%      | : | 0,6     |
| blockiertes NCO Gew.% | : | 13,7    |
| Schmelzbereich °C     | : | 47 - 53 |

#### Beispiel 6

##### 20 a. Herstellung des Isocyanurats des Trimethylhexamethylendiisocyanats-1,6

Nach dem in 1a beschriebenen Verfahren wird aus 2,2, (2,4,4-) Trimethylhexamethylendiisocyanat-1,6 (TMDI) ein Isocyanatoisocyanuratgemisch hergestellt, dessen Katalysatorzusatz

130029/0240

130029/0240  
BAD ORIGINAL



- 12 -

O.Z. 3617-H

- 15 -

anschließend aktiviert wurde. Das Produkt hatte dann einen NCO-Gehalt von 18,1 Gew.-%.

b. Blockierung des in 6a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäuremethylester

- 5 Zu 100 Gew.-T. des in 6a hergestellten Isocyanurats und 0,2 Gew.-T. Zinkacetylacetonat wurden bei 90 °C innerhalb von 2 h 50 Gew.-T. Acetessigsäuremethylester gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 12 h bei 90 °C erhitzt:

|    |                   |          |         |
|----|-------------------|----------|---------|
|    | freies NCO        | Gew.-% : | 0,4     |
| 10 | blockiertes NCO   | Gew.-% : | 12,0    |
|    | Schmelzbereich °C | :        | 32 - 36 |

Beispiel 7

Blockierung des in 6a hergestellten Isocyanurats mit Malonsäuredimethylester

- 15 100 Gew.-T. der in 6a hergestellten Verbindung wurden mit 56,9 Gew.-T. Malonsäuredimethylester bei 70 °C homogen miteinander gemischt. Zu diesem Gemisch wurden 0,07 Gew.-T. Natriummethylat in 0,15 Gew.-T. Methanol und 4 Gew.-T. Malonsäuredimethylester gegeben. Bei Zugabe des Katalysatorgemisches stieg die Temperatur auf
- 20 82 °C. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch 4 h gehalten. Danach erfolgte eine zweite Katalysatorzugabe in der gleichen Höhe wie beim ersten Mal. Nachher wurde noch 2 h bei 85 °C unter intensivem Rühren weiter erhitzt. Anschließend wurde zur Entfernung der geringen Mengen Alkohol kurz evakuiert.
- 25
- |                             |          |        |
|-----------------------------|----------|--------|
| freies NCO                  | Gew.-% : | 0,5    |
| blockiertes NCO             | Gew.-% : | 11,5   |
| Viskosität bei 40 °C mPa.s: |          | 68 000 |

130029/0240

J-BAD ORIGINAL